

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 22 OCT 2003

WIPO PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 37 820.7
Anmeldetag: 19. August 2002
Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Flexible Polyamidformmassen
IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Sieck

Flexible Polyamidformmassen

5 Die vorliegende Erfindung betrifft flexible Polyamidformmassen enthaltend Polyamid, nanoskalige Füllstoffe und Elastomere, sowie Folien oder Hohlkörper, enthaltend zumindest eine Schicht aus diesen Formmassen und Verfahren zur Herstellung der Formmassen bzw. Folien und Hohlkörper.

10 Polyamide zeichnen sich durch eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften wie z.B. hohe Zähigkeit, hohe Temperaturfestigkeit u.a. aus, die ihnen im Bereich der technischen Thermoplaste einen festen Platz im Markt sichern. Diese Basiseigenschaften des Polymeren werden im Allgemeinen durch die Zugabe von Zusatzstoffen oder Additiven modifiziert. Polymeres und Additive zusammen ergeben die sogenannte Formmasse. Polyamidformmassen kommen in vielen Anwendungen zum
15 Einsatz. Beispielhaft genannt seien Spritzgussteile z.B. für den Automobilmarkt oder Extrudate wie Folien oder Hohlkörper für den Verpackungsbereich.

20 Folien und Hohlkörper, die eine Polyamidschicht enthalten, zeichnen sich durch eine Vielzahl vorteilhafter Eigenschaften aus. Zu nennen sind insbesondere gute optische Eigenschaften wie hohe Transparenz von Folien bzw. Hohlkörper mit hohem Oberflächenglanz. Außerdem von Bedeutung sind die guten mechanischen Eigenschaften wie hohe Zähigkeit, hohe Durchstoßfestigkeit, hohe Weiterreißfestigkeit und andere. Hinzu kommt eine einfache Herstellbarkeit und einfache Weiterverarbeitbarkeit.

25 Von besonderer Bedeutung für viele Einsatzgebiete für Folien und Hohlkörper, insbesondere für den Einsatz im Verpackungssektor z.B. für Lebensmittel oder Kosmetika ist eine niedrige Durchlässigkeit für Sauerstoff, Wasserdampf, Kohlendioxid, Fette, Aromastoffe und andere wesentliche Komponenten des verpackten
30 Gutes bzw. für Stoffe, die vom verpackten Gut ferngehalten werden sollen, sowie eine hohe Flexibilität der Folie.

Der Einsatz von nanoskaligen Systemen zur Erhöhung der Barriereigenschaften ist in der Literatur beschrieben. EP-A 0 358 415 beschreibt Folien aus Polyamiden, die Schichtsilikate enthalten und dadurch eine gesteigerte Sauerstoffbarriere aufweisen.

5 Die Gleiteigenschaften und die Transparenz von einschichtigen amorph abgeschreckten Folien bleibt gegenüber reinem PA6 unverändert. Nachteilig an diesen Folien ist die Zunahme der Steifigkeit und damit verbunden die Abnahme der Knickbruchfestigkeit.

10 In den Patentanmeldungen WO-A 93/04117, WO-A 93/04118 und WO-A 93/11190 sind Polymere enthaltend Nanokomposite mit plättchenförmigen Partikeln im Dickenbereich von wenigen Nanometern beschrieben. Insbesondere werden

15 Komposite aus PA6 und Montmorillonit bzw. PA6 und Silikaten erwähnt. Vorteilhaft ist in diesem Fall eine parallele Ausrichtung der Partikel zur Folienoberfläche. Es werden Anwendungen als Monofolie und Mehrschichtfolie beschrieben, wobei die gefertigten Folien optional gereckt werden können, um eine verbesserte Orientierung der Nanopartikel zu erreichen. Vorteile solcher Folien sind wiederum die erhöhten Barriereigenschaften, eine erhöhte Festigkeit im feuchten Zustand und eine geringere Wasseraufnahme. Die wesentlichen Nachteile solcher Folien bestehen

20 in der hohen Steifigkeit und die dadurch verursachte geringe Knickbruch- und Durchstoßfestigkeit.

EP-A 0 810 259 beschreibt Polyamidformmassen, die nanoskalige Füllstoffe aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate von Metallen und Halbmetallen enthalten, sowie

25 Folien und Hohlkörper die mindestens eine entsprechende Polyamidschicht aufweisen. Die Sauerstoffpermeation solcher Folien ist bei nahezu unveränderter Trübung erniedrigt. Nachteilig ist wiederum die hohe Steifigkeit und die geringere Knickbruchfestigkeit, sowie der geringere Glanz.

30 Die Patentanmeldungen WO-A 00/23507, WO-A 00/23508 und WO-A 00/23515 beschreiben die Erhöhung der Knickbruchfestigkeit von Folien, die nanoskalige Füll-

stoffe enthalten. Teilaromatische Copolyamide mit Partikeln einer Ausdehnung von weniger als 100 nm werden aus dem vollständig aufgeschmolzenen Zustand mit einer Rate zwischen 10°C und 20°C pro Minute abgekühlt, wobei von der Oberfläche der Partikel ausgehend kristalline Strukturen entstehen. Die Barriereigenschaften solcher Materialien sind erhöht. Die Erhöhung der Knickbruchfestigkeit wird durch eine Modifizierung der Verfahrensparameter erreicht. Es ist jedoch als ein wesentlicher Nachteil anzusehen, dass bei dem Verfahren die oben definierten Parameter eingehalten werden müssen.

Synergistische Effekte von nanoskaligen Füllstoffen und Magnesiumhydroxid in Verbindung mit Polyethylen-Vinylacetat wurden bereits gezeigt, jedoch in keinem Zusammenhang mit einer möglichen Verwendung im Bereich der Formmassen, Folien oder Hohlkörper aus Polyamid oder zur Verbesserung der Knickbruchfestigkeit (Y. Liang, J. Qian, J. W. Cho, V. Psihogios, T. Lan, *Applications of Plastic Nanocomposites*, Additives 2002, Florida, 2002). Weiterhin beschreibt JP 2001212913 A die Herstellung von Mehrschichtfolien, von denen eine Schicht Polyamid enthalten kann und eine andere Schicht aus Polyethylen-Vinylacetat besteht. Es ist jedoch nachteilig, dass ein Mehrschichtsystem benötigt wird und eine Schicht aus Polyethylen-Vinylacetat gebildet wird. In EP-A 0 771 853 wird eine Polyamidharz-Zusammensetzung offenbart, die 0,5 bis 7 Gew.-% eines säuremodifizierten Harzes enthält. Als Nachteil ist dabei jedoch anzusehen, dass das verwendete Ethylvinylacetat (EVA) in einem zusätzlichen Verfahrensschritt erst verseift wird. Weiterhin ist die Kombination von EVA oder seiner Derivate mit nanoskaligen Partikeln nicht Gegenstand des zitierten Patentes.

Die erfindungsgemäße Aufgabe bestand demnach in der Erhöhung der Knickbruchfestigkeit von nanoverstärkten Formmassen und Folien bzw. Hohlkörpern enthaltend mindestens eine Schicht dieser Formmassen, wobei die gängigen Herstellungsverfahren weiterhin verwendet werden können.

Überraschenderweise konnte gezeigt werden, dass durch Modifizierung von nanoverstärkten Polyamiden mit einem Elastomer die oben geforderten Eigenschaften erzielt werden können. In einer bevorzugten Variante der Erfindung wird Polyethylen-Vinylacetat verwendet. Die Modifizierung kann als Masterbatch oder als Granulatomischung der Einzelkomponenten erfolgen.

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen enthaltend mindestens ein Polyamid, mindestens einen nanoskaligen Füllstoff und mindestens ein Elastomer.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung dieser Polyamid-Formmassen zur Herstellung von Folien oder Hohlkörpern.

Gegenstand dieser Erfindung sind auch Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen durch Schmelzcompoundierung der Komponenten sowie der entsprechenden Folien und Hohlkörper enthaltend zumindest eine Schicht der erfindungsgemäßen Formmasse.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin bevorzugt ein- oder mehrschichtige Folien oder Hohlkörper enthaltend mindestens eine Schicht der erfindungsgemäßen Formmasse.

Gegenstand der Erfindung sind außerdem Verpackungen aus einer erfindungsgemäßen Folie oder einem erfindungsgemäßen Hohlkörper.

Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, welche von den unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt genannten Parametern, Verbindungen, Definitionen und Erläuterungen Gebrauch machen.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter, Verbindungen und Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

5

Bei dem Polyamid, das in der Polyamidschicht der erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper enthalten ist, handelt es sich um ein bekanntes aliphatisches oder aromatisches oder teilaromatisches Homopolyamid oder Copolyamid oder um eine Mischung aus mehreren Polyamiden. Bevorzugt eingesetzt werden beispielsweise und unabhängig voneinander PA6, PA66, PA 11, PA12, PA 46, PA610, Polyamid 6, Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI und Copolymeren sowie Polymermischungen dieser Gruppen

15

Besonders bevorzugt eingesetzt wird PA 6 oder PA 66 oder ein Copolyamid aus Caprolactameinheiten und Einheiten abgeleitet von Hexamethyldiamin und Isophthalsäure oder Hexamethyldiamin und Terephthalsäure oder Hexamethyldiamin und Adipinsäure.

20

Die erfindungsgemäße Modifizierung von nanoverstärkten Polyamiden erfolgt durch Elastomere mit polaren Gruppen, bevorzugt mit Olefin-Vinylacetat-Copolymerisaten oder Ethylen-Acrylat-Copolymerisaten. Die Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate haben ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel, bestimmt mittels GPC) im Bereich von 30 kg/mol bis 500 kg/mol und MFI-Werte von 0,5 bis 100. Diese Copolymerisate haben vorteilhafterweise einen Vinylacetatgehalt von 30 bis 95 Gew.-%.

25

30

Die Auswahl erfindungsgemäß einzusetzender Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate in Bezug auf den MFI-Wert bzw. Molgewicht richtet sich nach den Gegebenheiten der Verarbeitung des Polyamides. Die Einmischung in das erfindungsgemäße Polyamid

kann in einem Extruder erfolgen, der über ausreichende Mischzonen verfügt. Es kann ein Masterbatch oder eine Granulatomischung der Einzelkomponenten der erfindungsgemäßen Komponenten in einem Extruder gemischt und direkt zu entsprechenden Formmassen verarbeitet werden oder es wird zunächst ein Konzentrat in einem Mischorgan hergestellt. Die Bedingungen der Herstellung der erfindungsgemäßen Mischung richten sich hauptsächlich nach dem Schmelzverhalten des Polyamides und dessen Viskosität und sind für den Fachmann dementsprechend leicht zu ermitteln. So liegen die Massetemperaturen z.B. zwischen 250°C und 330°C, bevorzugt zwischen 265°C und 300°C, die Verweilzeit kann zwischen 0,5 und 5 Minuten, bevorzugt zwischen 0,5 und 2 Minuten liegen

Bevorzugte Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate sind zum Beispiel Levamelt 400, Levamelt 500, Levamelt 600 und Levamelt 700 und Levamelt 800, welche von der Bayer AG erhältlich sind. Diese Polymerisate enthalten jeweils $40 \pm 1,5$ Gew.-% Vinylacetat, bzw. $50 \pm 1,5$ Gew.-% Vinylacetat, bzw. $60 \pm 1,5$ Gew.-% Vinylacetat, bzw. $70 \pm 1,5$ Gew.-% Vinylacetat, bzw. $80 \pm 2,0$ Gew.-% Vinylacetat.

Diese Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate können auch in Form einer Mischung aus zwei oder mehr unterschiedlichen der genannten Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate eingesetzt werden.

Die Herstellung der Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate erfolgt mit den in der Technik üblichen Copolymerisationsverfahren, beispielsweise durch Hochdruckcopolymerisation mit Hilfe radikalisch zerfallender Initiatoren. Die Copolymerisation kann dabei in der Gasphase, in Lösung oder in einer Suspension sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt ist jedoch die Lösungspolymerisation, weil diese in besonderer Weise geeignet ist, gelfreie Produkte für die Folienextrusion zu erzeugen.

Derartige Herstellungsverfahren sind dem in der Kautschuktechnik arbeitenden Fachmann bekannt und beispielsweise in V.E. Rohde, 141. Meeting at the ACS,

Louisville 1992, aber auch in EP-A 0 341 499, DE-A 3 825 450 und EP-A 0 510 478 beschrieben.

5 Die Olefin-Vinylacetat-Copolymerisate werden bevorzugt in reiner Form, können jedoch auch in Abmischungen mit anderen polaren Olefin-Copolymeren eingesetzt werden. Diese Zusätze können 0,1 bis 50 Gew.-% der erfindungsgemäßen Formmassen ausmachen. Die Elastomere machen bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, der erfindungsgemäßen Formmassen aus.

10 Nanoskalige Füllstoffe sind Partikel, deren Längenabmessung in eine wählbare Richtung weniger als 1 Mikrometer beträgt. Die Bestimmung der mittleren Partikelgröße erfolgt z.B. durch visuelle Beurteilung transmissionselektronenmikroskopischer Aufnahmen von Ultradünnschnitten der entsprechenden Formmassen. Falls die Partikel stark anisotrop sind, ist unter der Partikelgröße die Abmessung der
15 kleinsten auftretenden Achse zu verstehen. So ist im Falle von plättchenförmigen Partikeln unter der Partikelgröße die Plättchendicke zu verstehen. Eine Übersicht über nanoskalige Füllstoffe ist z.B. in *Nanocomposites – auf dem Weg zur Anwendung*, KU Kunststoffe, 10, 91, 2001, 178 – 190 gegeben.

20 Die erfindungsgemäß eingesetzten nanoskaligen Füllstoffe können aus der Gruppe der Oxide, Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen ausgewählt sein. Bevorzugt werden erfindungsgemäß Oxide oder Oxydhydrate eines Elementes aus der Gruppe Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Silizium, Zinn, Titan, Zirkonium, Zink, Yttrium oder Eisen eingesetzt.

25 Weiterhin können auch dendritische oder hochverzweigte Verbindungen eingesetzt werden. Diese können z.B. aus der Gruppe der Polyethylenimine, Polypropylenimine, Polyesteramide, Polyester oder Polyether ausgesucht sein.

30 Bevorzugt eingesetzt werden nanoskalige Füllstoffe aus der Gruppe der Schichtsilikate. Diese können aus der Gruppe der Phyllosilikate wie Magnesiumsilikat oder

Aluminiumsilikat, sowie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit oder deren synthetische Analoga stammen.

5 Die nanoskaligen Füllstoffe können bereits zum Beginn der Polymerisation dem Reaktionsansatz zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, das bereits existierende Polymer in einem zweiten Verfahrensschritt mit nanoskaligen Füllstoffen zu modifizieren. Es können 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 – 5,0 Gew. %, an nanoskaligen Füllstoffen in das Polymer eingearbeitet werden.

10 Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können aus nur einer Polyamid-schicht bestehen oder einen mehrschichtigen Aufbau aufweisen. Im Falle des mehrschichtigen Aufbaus können die weiteren Schichten z.B. aus Polyolefinen wie z.B. Polyethylen oder Polyethylencopolymeren wie z.B. Copolymeren aus Ethylen und Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Barrierepolymeren wie z.B. Polyvinyliden-
15 chlorid oder Copolymeren aus Ethylen und Vinylalkohol bestehen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper werden in bekannter Weise z.B. durch Extrusion, Coextrusion, Beschichten, Kaschieren oder Blasformen hergestellt. Im Falle der Folien kann die Extrusion oder Coextrusion z.B. nach dem
20 sogenannten Chill-roll-Verfahren oder nach dem Blasextrusionsverfahren bzw. Blascoextrusionsverfahren erfolgen. Bei mehrschichtigen Folien oder Hohlkörpern können die handelsüblichen Haftvermittler eingesetzt werden.

Die Ausgangspolyamide für die erfindungsgemäßen Polyamid-Formmassen können
25 in einem kontinuierlichen oder in einem diskontinuierlichen Verfahren in bekannter Weise hergestellt werden. Bei einem diskontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem Autoklaven handeln. Bei einem kontinuierlichen Verfahren kann es sich z.B. um die Polymerisation in einem sogenannten VK-Rohr handeln. Bevorzugt erfolgt die Herstellung nach einem kontinuierlichen Verfahren.
30 Zur Erreichung hoher Molmassen, wie sie für die Anwendung als Folienmaterial häufig erforderlich sind, kann der Polymerisation in Schmelze eine Nachkon-

densation in fester Phase nachgeschaltet sein. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Füllstoffe kann vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen. Auch eine getrennte Zugabe der verschiedenen Füllstoffe ist möglich. Die Zugabe der nanoskali-
5 gen Partikel erfolgt bevorzugt während der Polymerisation. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Elastomeren erfolgt vorzugsweise als Dry Blend oder als Masterbatch.

Die erfindungsgemäßen Füllstoffe können bei der Zugabe schon als Partikel mit der letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikelgröße vorliegen. Alternativ
10 können die erfindungsgemäßen Füllstoffe in Form von Vorstufen zugegeben werden, aus denen die letztendlich in der Formmasse auftretenden Partikel erst im Laufe der Zugabe bzw. Einarbeitung entstehen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, Folien oder Hohlkörper können vor ihrem
15 letztendlichen Einsatzzweck weiter bearbeitet oder umgeformt werden. So können die erfindungsgemäßen Folien z.B. tiefgezogen werden. Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können z.B. zu Verpackungszwecken eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Folien oder Hohlkörper können z.B. zur Verpackung von Lebensmitteln, wie Fleisch und Fleischprodukten, Wurst, Käse, Getränke u.a. verwendet
20 werden. Die erfindungsgemäßen Folien oder Hohlkörper können z.B. auch zur Verpackung von Kosmetika wie z.B. Sonnenschutzcremes oder Chemikalien wie z.B. Pflanzenschutzmittel verwendet werden. Des weiteren können die erfindungsgemäßen Hohlkörper als Leitungen oder Tanks dienen. Dabei kann es sich z.B. um Leitungen oder Tanks für Kraftstoffe oder Öle für Automobile handeln.

25

Die hier gefundene deutliche Verbesserung der Knickbruchfestigkeit durch die Zumischung des erfindungsgemäßen Elastomers war besonders überraschend, weil nach dem Stand der Technik bisher nur säuregepfropfte Ethylen-Propylen-Copolymere als Polyamidmodifikatoren empfohlen wurden. Diese Modifikatoren
30 werden z.B. zu 10 Gew.-% im Spritzguss eingesetzt. Überraschenderweise tritt die Wirkung der erfindungsgemäßen Elastomeren bereits bei Zumischungen von 1

Gew.-% auf, wobei eine stippenfreie Extrudierbarkeit zu sehr dünnen Folien gewährleistet bleibt.

Beispiele:

Prüfmethoden:

5 Die mechanischen Kenngrößen wurden aus Zugversuchen nach ISO 527 ermittelt. Die Bestimmung der Sauerstoffpermeation (OTR) erfolgt nach DIN 53 380. Die Ermittlung der Knickbruchfestigkeit erfolgt nach dem Gelboflextest (MIL-B-131D). Temperatur und relative Feuchte entsprechen dem Raumklima. Der Probenzuschnitt beträgt $l = 29,6 \text{ cm}$, $b = 22,0 \text{ cm}$, $d \text{ ca. } 60 \text{ }\mu\text{m}$. Die Drehung des Zylinder erfolgt um 360 Grad, bei einer Hublänge von 10,5 cm und einer Hubfrequenz von 35/min.

Der MFI wurde gemessen nach DIN 53735 unter den Bedingungen 190°C und 2,16 kg.

15 GPC wurde unter Standardbedingungen auf einer Shodex RI-71 Säule und mit THF als Lösemittel bei 45°C durchgeführt. 100 μl einer 0,05 % Lösung des Polymeren wurden injiziert. Für die Kalibrierung wurden Polystyrol-Standarts verwendet. Die Ergebnisse wurden durch kommerziell erhältliche Polyvinylacetat-Standarts validiert.

20 **Verwendete Materialien**

Durethan® KU 2-2601, kommerziell erhältliches Polyamid der Fa. Bayer AG

Durethan® B 38 FKA, kommerziell erhältliches Polyamid der Fa. Bayer AG

25

Levameit™ 400, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 40 % Gew.-% Vinylacetat, einem MFI-Wert von 1,5 der Fa. Bayer AG

30

Levameit™ 800, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer mit 80 % Gew.-% Vinylacetat und einem MFI-Wert von 4 der Fa. Bayer AG

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1:

5 40 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® KU 2-2601), das 2 % eines nanoskaligen Füllstoffes enthält, werden in einem Extruder mit Breitschlitzdüse bei einem Massedruck von 122 bar, einer Massetemperatur von 255°C und einer Drehzahl von 79 Upm verarbeitet. Der Chill-roll beträgt 60°C, die Kühlwalze wird mit 40°C betrieben. Die Anlagengeschwindigkeit beträgt 46 m/min.

Vergleichsbeispiel 2:

15 36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® KU 2-2601), das 2 % eines nanoskaligen Füllstoffes enthält, und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® KU 2-2601), der jedoch noch nicht die erfindungsgemäßen Additive enthält, werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 1:

20 36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® KU 2-2601), das 2 % eines nanoskaligen Füllstoffes enthält, und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® KU 2-2601), enthaltend 10 % Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 %, werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 2:

25 36 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® KU 2-2601), das 2 % eines nanoskaligen Füllstoffes enthält, und 4 kg eines Polyamid-Masterbatch (Durethan® KU 2-2601), enthaltend 10 % Levamelt 800 mit einem Vinylacetatanteil
30 von 80 %, werden analog Vergleichsbeispiel 1 verarbeitet.

Beispiel 3:

39,6 kg eines kommerziell erhältlichen Polyamids (Durethan® KU 2-2601), das 2 % eines nanoskaligen Füllstoffes enthält, und 0,4 kg Levamelt 400 mit einem Vinylacetatanteil von 40 % werden als Dry Blend miteinander vermischt und coextrudiert. Die weitere Verarbeitung erfolgt analog Vergleichsbeispiel 1.

Die Produkte aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 sowie Beispielen 1 bis 3 wurden mechanisch, thermisch und bezüglich der Sauerstoffpermeation untersucht. Die Daten sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengefasst.

Tabelle 1: Mechanische Kenngrößen

Versuch	Ethyl-Vinylacetat-Copolymer	E-Modul	Streckspannung	Reißfestigkeit	Ws
	Anteil Vinylacetat	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[N/mm ²]	[J]
Vergleichsbeispiel 1		942	33,8	55,6	8,5
Vergleichsbeispiel 2		1140	37,2	61,8	8,4
Beispiel 1	40 %	1032	35,6	69,1	9,0
Beispiel 2	80 %	1058	38,2	60,4	8,1
Beispiel 3	40 %	938	34,6	71,4	9,9

Tabelle 2: Thermische Kenngrößen und Permeation

Versuch	Ethyl-Vinylacetat-Copolymer	T _s	ΔH _s	T _K 200°C	OTR
	Anteil Vinylacetat	[°C]	[J/g]	[min]	$\left[\frac{\text{cm}^3 \cdot 25,4 \mu\text{m}}{\text{m}^3 \cdot 24\text{h} \cdot \text{bar}} \right]$
Vergleichsbeispiel 1		209/220	54,8	4,9	40,5
Vergleichsbeispiel 2		209/219	57,0	4,7	42
Beispiel 1	40 %	210/219	57,3	4,8	44
Beispiel 2	80 %	209/219	56,2	4,7	43
Beispiel 3	40 %	209/220	54,9	4,7	41,5

T_s: Schmelzbereich

5

ΔH_s: SchmelzenthalpieT_K 200°C: Isotherme Kristallisation bei 200°C

OTR: Oxygen Transmission Rate

Tabelle 3: Knickbruchfestigkeit

Versuch	Ethyl-Vinylacetat	50 HÜbe		
	Anteil Vinylacetat	Versuch 1 a/b/c/d	Versuch 2 a/b/c/d	Versuch 3 a/b/c/d
Vergleichs- beispiel 1		0/0/0/0	0/0/4/2	0/0/0/0
Vergleichs- beispiel 2		0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/1/3
Beispiel 1	40 %	0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/0/0
Beispiel 2	80 %	0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/0/0
Beispiel 3	40 %	0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/0/0
Versuch	Ethyl-Vinylacetat	100 HÜbe		
	Anteil Vinylacetat	Versuch 1 a/b/c/d	Versuch 2 a/b/c/d	Versuch 3 a/b/c/d
Vergleichs- beispiel 1		1/1/0/0	1/0/0/0	1/1/0/0
Vergleichs- beispiel 2		2/4/0/0	1/0/1/0	2/1/0/0
Beispiel 1	40 %	0/0/0/0	0/2/0/0	0/0/0/0
Beispiel 2	80 %	0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/0/0
Beispiel 3	40 %	0/0/0/0	0/0/0/0	0/0/0/0
Versuch	Ethyl-Vinylacetat	200 HÜbe		
	Anteil Vinylacetat	Versuch 1 a/b/c/d	Versuch 2 a/b/c/d	Versuch 3 a/b/c/d
Vergleichs- beispiel 1		17/13/12/0	23/22/9/5	16/25/10/3
Vergleichs- beispiel 2		13/18/11/6	14/18/6/3	25/16/7/15
Beispiel 1	40 %	13/14/8/9	6/10/4/2	8/5/3/0
Beispiel 2	80 %	5/3/1/0	0/2/8/0	2/1/0/0
Beispiel 3	40 %	0/3/0/0	2/1/0/0	0/3/5/2

a: Anzahl der Markierungen mit $d > 8 \text{ mm}$ b: Anzahl der Markierungen mit $d \text{ 4 - } 8 \text{ mm}$ c: Anzahl der Markierungen mit $d \text{ 1- } 4 \text{ mm}$ d: Anzahl der Markierungen mit $d < 1 \text{ mm}$

Die Ergebnisse aus Tabelle 3 sind am Beispiel von 200 Hülen summiert über die Versuchsreihen in Abbildung 1 zusammengefasst.

- 5 Aus Tabelle 1 bis Tabelle 3 geht eindeutig hervor, dass aufgrund der erfindungsgemäßen Modifizierungen die Knickbruchfestigkeit bei gleichbleibenden mechanischen und thermischen Eigenschaften, sowie einer unveränderten Sauerstoffpermeation erheblich verbessert wurde. Dies gilt insbesondere für die Kombination von nanoskaligen Füllstoffen mit Elastomeren.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend mindestens ein Polyamid, mindestens einen nanoskaligen Füllstoff und mindestens ein Elastomer.
2. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei die Polyamide ausgewählt sind aus den Gruppen Polyamid 6, Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI und Copolymeren dieser Gruppen.
3. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei der nanoskalige Füllstoff aus der Gruppe der Oxide und Oxidhydrate von Metallen oder Halbmetallen ausgewählt ist.
4. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei der nanoskalige Füllstoff im Bereich von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent bezogen auf das Polyamid eingesetzt wird.
5. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei das Elastomer aus der Gruppe der Elastomere mit polaren Gruppen ausgewählt ist.
6. Thermoplastische Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei das Elastomer im Bereich von 0,1 bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf das Polyamid eingesetzt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1 durch Schmelzcompoundierung der Bestandteile, wobei nanoskalige Füllstoffe und Elastomere sowohl gemeinsam, wie auch getrennt voneinander zudosiert werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Formmassen gemäß Anspruch 1 durch Schmelzcompoundierung der Bestandteile, wobei das Elastomer als Masterbatch oder als Granulatmischung eingearbeitet wird.
- 5 9. Verwendung von Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von ein- oder mehrschichtigen Folien oder Hohlkörpern.
10. Ein- oder mehrschichtige Folien oder Hohlkörper hergestellt aus Formmassen gemäß Anspruch 1.

Flexible Polyamidformmassen

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft flexible Polyamidformmassen enthaltend Polyamid, nanoskalige Füllstoffe und Elastomere, sowie Folien oder Hohlkörper, enthaltend zumindest eine Schicht aus diesen Formmassen und Verfahren zur Herstellung der Formmassen bzw. Folien und Hohlkörper.

Abbildung 1: Knickbruchfestigkeit

